

2

Parlatrónica de
Patentes y Marcas, S.C.

RECIBIDO
29 JUN. 2006
NEREO GUTIERREZ JUAREZ
IFE 025371078
AV. REVOLUCION 1392 2o. PISO
CDL. GUADALUPE INN
TEL. 53-22-84-39

TÍTULO DE PATENTE NO. 234477

Titular(es): PPG INDUSTRIES OHIO, INC.
Domicilio(s): 3800 West 143rd Street, Cleveland, Ohio, 44111, E.U.A.
Denominación: TRATAMIENTO DE SUPERFICIE REPELENTE AL AGUA.
Clasificación: Int.Cl.6: C03C15/00; C03C17/30; C03C17/32; C03C19/00
Inventor(es): BRUCE A. BARTRUG; GEORGE B. GOODWIN; CHIA-CHENG LIN

SOLICITUD

Número: PA/a/2000/012112
Fecha de presentación internacional: 10 de Junio de 1999

PRIORIDAD

País:	Fecha:	Número:
US	10 de junio de 1998	09/095,200

ESTA PATENTE CONCEDE A SU TITULAR EL DERECHO EXCLUSIVO DE EXPLOTACIÓN DEL INVENTO RECLAMADO EN EL CAPÍTULO REIVINDICATORIO Y TIENE UNA VIGENCIA IMPRORROGABLE DE VEINTE AÑOS CONTADOS A PARTIR DE LA FECHA DE PRESENTACIÓN INTERNACIONAL DE LA SOLICITUD.

Fecha de expedición: 15 de febrero de 2006

EL DIRECTOR DIVISIONAL DE PATENTES



QUÍM. FABIAN R. SALAZAR GARCÍA



PA/2006/42008

TRATAMIENTO DE SUPERFICIE REPELENTE AL AGUA

REFERENCIA CRUZADA CON LA SOLICITUD RELACIONADA

Esta solicitud es una continuación en parte de la Solicitud de los Estados Unidos N° de Serie 08/985.554, presentada el 5 de Diciembre de 1997, que es una solicitud de división de la Solicitud de los Estados Unidos N° de Serie 08/660.352, presentada el 7 de Junio de 1996, ahora Patente de los Estados Unidos N° 5.707.740, que es una solicitud de
10 continuación en parte de la Solicitud de los Estados Unidos N° de Serie 08/461.464, presentada el 5 de Junio de 1995, ahora abandonada, que es una continuación en parte de la Solicitud de los Estados Unidos N° de Serie 08/363.803, presentada el 27 de Diciembre de 1994, ahora Patente de los
15 Estados Unidos N° 5.523.161, que es una continuación en parte de la Solicitud de los Estados Unidos N° de Serie 08/220.353, presentada el 30 de Marzo de 1994, ahora abandonada, que es una continuación en parte de la Solicitud de los Estados Unidos N° de Serie 07/589.235, presentada el 28 de Septiembre
20 de 1990, ahora Patente de los Estados Unidos N° 5.308.705, que es una continuación en parte de la Solicitud de los Estados Unidos N° de Serie 07/503.587, presentada el 3 de Abril de 1990, ahora Patente de los Estados Unidos N° 4.983.459.

25

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Campo de la Invención

La presente invención se refiere generalmente a la
30 técnica de producir una película repelente al agua sobre varios sustratos, y más particularmente, a mejorar la durabilidad de tales películas repelentes al agua. La

durabilidad se mejora modificando la superficie del sustrato para exponer una pluralidad de sitios de adhesión sobre la superficie del sustrato, cuyos sitios de adhesión reaccionan con la película repelente al agua para adherir de forma más efectiva la película al sustrato, mejorando así la durabilidad de la película repelente al agua.

Además de o en lugar de lo anterior, la durabilidad de la película repelente al agua puede mejorarse también controlando ciertas condiciones medioambientales y del proceso bajo las que se deposita la película repelente de agua sobre la superficie del sustrato.

2. Técnica Relevante

La Patente de los Estados Unidos N° 4.997.684 a nombre de Franz y col., describe un método para mejorar una superficie no humectante duradera sobre vidrio poniendo en contacto el vidrio con un perfluoralquilalquil silano y un telómero de olefina fluorada y calentando el vidrio para producir una superficie no humectante duradera.

La Patente de los Estados Unidos N° 5.328.768 a nombre de Goodwin describe una técnica para producir una superficie no humectante duradera sobre un sustrato de vidrio, donde la superficie del sustrato se limpia con un agua y una solución al 50/50 en volumen de isopropanol/agua. La superficie se trata entonces con una capa de imprimación de sílice y un perfluoralquilalquil silano sobre la capa de imprimación. La capa de imprimación de sílice mejora la durabilidad de la repelencia al agua de la superficie.

La Patente de los Estados Unidos N° 5.523.162 a nombre de Franz y col., describe un método para producir una superficie no humectante duradera sobre un sustrato de plástico, aquí la superficie del sustrato de plástico se

limpia con hexano y después con metanol. La superficie se trata entonces con una capa de imprimación de sílice y un perfluoralquilalquil silano.

La Patente de los Estados Unidos N° 5.674.967 a nombre de Goodwin describe composiciones para producir superficies repelentes al agua sobre un substrato que incluye perfluoralquilalquil silano y compuestos seleccionados de silanos y siloxanos capaces de hidrólisis con un gel de sílice.

10 La Patente de los Estados Unidos N° 5.688.684 a nombre de Goodwin describe una composición para producir una superficie no humectante sobre un substrato que comprende un perfluoralquilalquil silano en disolventes apróticos que limitan la evaporación del disolvente durante la aplicación
15 de la composición a la superficie del substrato.

La Patente de los Estados Unidos N° 5.693.365 a nombre de Teranishi y col., describe un método para la formación de una película repelente al agua sobre la superficie de un substrato transparente (por ejemplo, lámina de vidrio).
20 Mientras la película sobre el substrato revestido está seca, la temperatura se controla para que caiga entre 15°C y 25°C, la humedad relativa se controla para que sea 30 % o preferentemente de 15 % a 20 %, y la velocidad de la corriente de aire que debe aplicarse al substrato revestido
25 se control para que sea 0,5 m/mín. o inferior.

Aunque las patentes precedenmtes de los Estados Unidos describen películas repelentes al agua duraderas, puede apreciarse por los técnicos en la materia que es ventajoso y deseable poner a disposición una tecnología adicional para
30 mejorar la durabilidad de la superficie repelente al agua.

COMPENDIO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un método de mejora de la durabilidad de las películas repelentes al agua depositadas sobre la superficie de un sustrato y a un artículo revestido que tiene una película repelente al agua de durabilidad mejorada depositada sobre la superficie del sustrato. El método incluye las etapas de preparar simultáneamente de forma abrasiva y química la superficie para exponer un número incrementado de sitios de adhesión sobre la superficie del sustrato aplicando una dispersión, que incluye una solución ácida y un material abrasivo, a la superficie. La dispersión se retira entonces y la película repelente al agua se forma sobre la superficie preparada. Los sitios de adhesión reaccionan con la película repelente de agua para adherir de forma más efectiva la película al sustrato y mejorar de esta forma la durabilidad de la película repelente al agua. El material de abrasión se selecciona preferentemente del grupo que consta de alúmina, ceria, óxido de hierro, granate, circonia, sílice, carburo de silicio, óxido crómico, piedra pómez, y diamante, y la solución ácida se selecciona preferentemente del grupo que consta de soluciones de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido tartárico, ácido fosfórico, ácido bromhídrico, ácido nítrico, ácido acético, ácido trifluoracético, ácido oxálico y ácido cítrico.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un método de mejora de la durabilidad de una película repelente al agua y a un artículo revestido que tiene la película repelente al agua mejorada.

A menos que se indique otra cosa o se haga evidente a partir del contexto de la descripción, hay que entender que

aunque las descripciones anteriores y posteriores describen la composición repelente al agua para ser aplicada al sustrato propiamente dicho, es principalmente la superficie del sustrato la que está afectada por la presente invención. Por lo tanto, en la siguiente descripción, puede hacerse referencia a un sustrato y superficie de sustrato. A menos que se indique otra cosa, la referencia al sustrato se refiere a la superficie del sustrato que puede revestirse o no revestirse con una o más películas, además de la película repelente al agua de la presente invención. Además, a menos que se indique otra cosa o se evidencie otra cosa a partir del contexto de la descripción, el término "composición repelente al agua" como se utiliza aquí incluye, pero no está limitado a: composiciones repelentes al agua aplicadas sobre el sustrato directamente, tal como se describe en la Patente de los Estados Unidos N° 4.983.459; composiciones repelentes al agua que tienen una capa de imprimación integral, tal como se describe en la Patente de los Estados Unidos N° 5.523.161; composiciones repelentes al agua que tienen un telómero de olefina fluorado, tal como se describe en la Patente de los Estados Unidos N° 5.308.705; o composiciones repelentes al agua que pueden aplicarse sobre una capa de imprimación discreta aplicada al sustrato, tal como se describe en la Patente de los Estados Unidos N° 5.328.768. Las descripciones de estas patentes identificadas se incorporan aquí por referencia.

En la práctica de la presente invención, la durabilidad de la película repelente al agua se mejora modificando la superficie del sustrato para proporcionar un número incrementado de sitios de adhesión sobre la superficie del sustrato. Estos sitios reaccionan con la película repelente al agua para adherirla de manera más efectiva al sustrato,

mejorando así la durabilidad de la película repelente al agua. La exposición de los sitios de adhesión es referida con frecuencia como activación. En una forma de realización preferida de la invención, los sitios de adhesión están expuestos mediante el tratamiento de la superficie del sustrato, antes de aplicar la composición repelente al agua sobre la superficie del sustrato, con una dispersión que incluye al menos un compuesto de abrasión y al menos un ácido en solución. La dispersión de compuesto de abrasión/ solución

10 ácida afloja y desaloja materiales, tales como contaminantes superficiales y otros constituyentes del vidrio, que bloquean los sitios de adhesión, sin que afecte materialmente a las propiedades mecánicas u ópticas de la superficie del sustrato. Se ha observado un efecto sinérgico, donde el

15 compuesto de abrasión es dispersado en la solución ácida. Más particularmente, una película repelente al agua aplicada a una superficie del sustrato preparada con la dispersión de compuesto de abrasión/solución ácida muestra generalmente durabilidad mejorada en comparación con la preparación de la

20 superficie del sustrato con una operación de abrasión sola o una sola operación de lavado con ácido, y al menos tan buena o mejor que una operación de abrasión seguida de una operación separada de lavado con ácido. Se cree que la alta durabilidad se obtiene a partir de la dispersión de compuesto

25 de abrasión/solución ácida, puesto que la solución ácida principalmente debilita químicamente los enlaces químicos entre los materiales que bloquean los sitios de adhesión y el sustrato, haciendo que tales materiales se retiren más fácilmente de la superficie del sustrato, mientras que

30 el/los compuesto(s) de abrasión reacciona(n) con la solución ácida para aflojar y desalojar físicamente los materiales que bloquean los sitios de adhesión. Adicionalmente, o bien la

solución ácida, el compuesto de abrasión o ambos pueden funcionar para hacer rugosa la superficie del sustrato, proporcionando de este modo más área superficial, y a su vez más sitios de adhesión, para reaccionar con la película repelente al agua para mejorar la durabilidad de la película repelente al agua. Además, el uso de la dispersión de compuesto de abrasión/solución ácida, como se describe en la presente invención, reduce el coste y el tiempo para preparar la superficie del sustrato durante una operación de abrasión de dos etapas seguida por la activación ácida.

Cuando el sustrato es un sustrato de vidrio que contiene silicio, los sitios de adhesión preferidos incluyen silicio y átomos de oxígeno en o próximos a la superficie de vidrio. La preparación superficial, como se describe aquí, se cree que aumenta el número de sitios de adhesión para adherir una película repelente al agua (por ejemplo, un perfluoralquilaquil silano que contiene película repelente al agua) a la superficie del sustrato. Las especies que pueden bloquear los sitios de adhesión preferidos incluyen, pero no están limitados a iones de sodio, iones de calcio, iones de estaño, y iones de hierro.

Cuando el lateral de estaño de una pieza de vidrio flotante a la sosa-cal-sílice se trató con una dispersión de compuesto de abrasión/solución ácida de acuerdo con la presente invención, como se describe en el Ejemplo 1 siguiente, el análisis comparativo de Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos-X (XPS) de la superficie del sustrato de vidrio antes y después del tratamiento con la dispersión del compuesto de abrasión/solución ácida reveló que existía un aumento de la concentración de silicio y de átomos de oxígeno, y un descenso de la concentración de átomos de calcio y estaño en o cerca de la superficie del

substrato. El componente ácido de la dispersión de compuesto de abrasión/solución ácida ayuda también a retirar el compuesto de abrasión que se deposita sobre la superficie de vidrio durante el proceso de abrasión/limpieza. Los átomos de silicio y oxígeno se creen que forman los sitios de adhesión preferidos para ciertas composiciones repelentes al agua, por ejemplo, composiciones repelentes al agua basadas en perfluor-alquilalquil silano, mientras que los átomos de calcio y estaño a lo largo de la superficie de vidrio no se cree que formen los sitios de adhesión preferidos. El análisis de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) reveló que la rugosidad media de la superficie de vidrio, es decir, la distancia media entre picos y valles de los puntos adyacentes a lo largo de la superficie de vidrio incrementó desde aproximadamente 0,5 nanómetros antes del tratamiento hasta aproximadamente 4 nanómetros (medido sobre un área de 100 micras cuadradas) después del tratamiento, proporcionando un aumento en el área de la superficie de vidrio para reacción posterior con la composición repelente al agua. Los resultados del análisis comparativo de Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos-X y Microscopía de Fuerza Atómica soportan la conclusión de que el tratamiento de la superficie del substrato con la dispersión del compuesto de abrasión/solución ácida de la presente invención proporciona tanto un número incrementado de sitios de adhesión en la superficie del substrato como un área superficial incrementada para adhesión, para mejorar la durabilidad de una composición repelente al agua depositada sobre la superficie del substrato.

Se cree que la superficie rugosa mejora también la durabilidad del revestimiento repelente al agua incrementando el espesor efectivo de la capa de revestimiento en porciones

seleccionadas del substrato. Más específicamente, el revestimiento puede rellenar cualquiera de los "valles" en la superficie rugosa. Como resultado, a medida que la superficie del substrato revestido se desgasta por las condiciones de la intemperie y/o por abrasión, existe todavía revestimiento repelente al agua en las porciones de valles de la superficie del substrato.

Los factores que afectan a la elección de los ácidos para inclusión en la solución ácida incluyen, pero no están limitados al substrato que debe tratarse, el ácido o combinación de ácidos seleccionado, el compuesto de abrasión dispersado en la solución ácida, y la resistencia y tipo de adhesión química entre los materiales que son retirados y el substrato. Aunque no se limitan en la presente invención, otros factores que deben considerarse incluyen el coste de adquisición de los materiales, la facilidad de uso, la seguridad y los costes de eliminación asociados con una solución ácida particular. Por ejemplo, la solución ácida elimina preferentemente los materiales que bloquean los sitios de adhesión sin disolver completamente el compuesto de abrasión dispersado allí y sin dañar la superficie del substrato a tratar. Como puede apreciarse por los técnicos en la materia, es preferible que el ácido se seleccione de forma que las especies retiradas, tales como, pero sin limitarse a iones de Na, Ca, Sn, Fe y Al permanezcan solubles en la solución ácida para prevenir su precipitación desde la solución ácida y la redistribución sobre la superficie del substrato.

Los ácidos adecuados para uso con muchos substratos incluyen los seleccionados a partir del grupo que consta de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido bromhídrico, ácido nítrico y ácidos orgánicos o sus mezclas.

Donde se seleccionan los ácidos orgánicos, se prefieren las soluciones de ácidos orgánicos fuertes, que incluyen soluciones ácidas que tienen un pH inferior a aproximadamente 5 y más preferentemente inferior a aproximadamente 3 (por ejemplo, ácido tartárico, ácido acético, ácido oxálico, ácido trifluoracético, y ácido cítrico). Los ácidos distintos a los indicados anteriormente, que satisfacen los criterios descritos previamente, pueden utilizarse también en la práctica de la invención.

- 10 Las concentraciones de ácidos en la solución ácida dependen en gran medida del ácido o ácidos seleccionados, el disolvente de la solución ácida y la interacción entre la solución ácida y el sustrato. No obstante, para muchas aplicaciones, las concentraciones ácidas están generalmente
- 15 con preferencia dentro del intervalo de aproximadamente 1 a 5 por ciento en peso (de aquí en adelante "% en peso"). Donde el ácido es ácido clorhídrico ("HCl"), puede utilizarse una solución ácida de ácido clorhídrico disuelta en agua (preferentemente agua desionizada o en otro caso agua de
- 20 buena calidad), donde la concentración ácida está en el intervalo de 0,1 a 30 % en peso de ácido clorhídrico. Una solución ácida, que tiene una concentración de ácido clorhídrico de 0,1 a 20 % en peso es aceptable, mientras que un concentrado de 0,5 a 10 % en peso es preferido y de 1 a 5
- 25 % en peso es más preferido. Los intervalos y la descripción precedentes se pueden aplicar también para el ácido sulfúrico. Donde el ácido es ácido tartárico, puede utilizarse una concentración ácida de ácido tartárico en el intervalo de 1 a 40 % en peso disuelto en agua, siendo
- 30 preferida una concentración de 2 a 20 % en peso. Como puede apreciarse, son aceptables las concentraciones de ácido menores y mayores; no obstante, la utilización de tales

concentraciones puede requerir un tiempo de activación correspondientemente mayor o menor sobre el sustrato para mejorar la durabilidad de la película repelente al agua. Adicionalmente, pueden requerirse procedimientos de manipulación adicionales, como sería evidente para los expertos en la técnica de utilización de tales materiales, cuando se utilizan soluciones ácidas a mayores concentraciones, como se describirá más detalladamente más adelante.

- 10 Los factores que afectan a la selección de compuestos de abrasión adecuados útiles en la práctica de la presente invención incluyen, pero no están limitados al sustrato que debe tratarse, a la capacidad del compuesto de abrasión para resistir el entorno ácido de la solución ácida, el tamaño de
- 15 la arena u otra medida abrasiva del compuesto de abrasión, el método de tratamiento de la superficie del sustrato con el compuesto de abrasión, la resistencia y el tiempo de adhesión entre los materiales que son retirados y el sustrato, y los costes de adquisición, la facilidad de uso, la seguridad y
- 20 los costes de eliminación asociados con un compuesto de abrasión particular. Donde la superficie del sustrato se trata restregando la dispersión de compuesto de abrasión/solución ácida sobre la superficie del sustrato, la cantidad de fuerza dirigida hacia el sustrato y el número de
- 25 pasadas que deben aplicarse sobre la superficie del sustrato deberían considerarse cuando se selecciona un compuesto abrasivo. El compuesto abrasivo debe estar presente en una concentración suficiente y tener suficiente abrasividad para aflojar y desalojar los materiales que bloquean los sitios de
- 30 adhesión para el número de pasadas aplicadas con la presión aplicada, siendo capaz al mismo tiempo de resistir el entorno ácido de la solución ácida y de no afectar materialmente a

las propiedades mecánicas u ópticas de la superficie, como por ejemplo, arañando la superficie para hacerla inaceptable para su uso pretendido. Como puede apreciarse, aunque el compuesto de abrasión preferido se selecciona sobre la base de su capacidad para eliminar los materiales que bloquean los sitios de adhesión y no sobre la profundidad de la superficie del sustrato retirada, para muchas aplicaciones, la retirada de aproximadamente 2 μ a aproximadamente 10 μ de la superficie del sustrato expondrá un número suficiente de sitios de adhesión para mejorar de forma medible la durabilidad de la película repelente al agua. Los compuestos de abrasión adecuados para uso con muchas soluciones ácidas incluyen, pero no están limitados a compuestos de abrasión basados en alúmina, ceria, óxido de hierro, granate, circonia, sílice, carburo de silicio, óxido crómico, piedra pómez y diamante, y sus combinaciones.

En general, el compuesto de abrasión tiene preferentemente un tamaño de la arena en el intervalo de aproximadamente 0,1 a 20 micras, preferentemente de 0,5 a 5 micras y más preferentemente de 1 a 3 micras. El compuesto de abrasión puede estar en forma de partículas secas o puede estar presente como una dispersión en un vehículo líquido. Aunque no se limita en la presente invención, un tipo de abrasivo que puede utilizarse es polvo lapidador Microgrit® WCA que es un abrasivo de óxido de aluminio disponible de Micro Abrasives Corporation, Westfield, Massachusetts. El compuesto de abrasión se añade preferentemente en el intervalo de aproximadamente 5 a 30 % en peso a una solución ácida para formar la dispersión del compuesto de abrasión/solución ácida como se describe anteriormente. A modo de un ejemplo no limitativo, donde el sustrato es un sustrato de vidrio, los compuestos de abrasión preferidos

incluyen alúmina o ceria que tienen un tamaño medio de aproximadamente 1 a 3 micras, que están presentes en una concentración total de aproximadamente 15 a 20 % en peso en una solución de ácido clorhídrico/agua desionizada.

La activación ácida del sustrato se realiza aplicando y restregando la dispersión del compuesto de abrasión/solución ácida sobre la superficie del sustrato por cualquier técnica convencional conocida en la técnica. Por ejemplo, la dispersión puede aplicarse directamente sobre la superficie del sustrato y restregarse con la mano, aplicando presión manual moderada a una bayeta absorbente, resistente al ácido. La dispersión puede aplicarse también directamente a la bayeta y restregarse posteriormente sobre la superficie del sustrato. Alternativamente, puede utilizarse un equipo activado, tal como una chorreadora de arena orbital con una bayeta no abrasiva para aplicar la dispersión del compuesto de abrasión/solución ácida. Preferentemente, la superficie del sustrato se restriega al menos hasta que la dispersión del compuesto abrasivo/solución ácida "humedece" la superficie del sustrato, es decir, que no "extiende más allá" de ninguna parte de la superficie del sustrato. Donde la dispersión se extiende más allá de una parte de la superficie del sustrato, típicamente lo hace porque las fuerzas cohesivas de dispersión son mayores que la fuerza adhesiva de la dispersión al sustrato. La operación de restregado elimina las impurezas de la superficie del sustrato, lo que provoca que la fuerza adhesiva de la dispersión del compuesto de abrasión/solución ácida al sustrato exceda la fuerza cohesiva de la dispersión, de tal manera que la dispersión no se extiende ya más allá de ninguna parte del sustrato.

Se ha encontrado que la durabilidad de una película repelente al agua aplicada a una superficie preparada utilizando la dispersión del compuesto de abrasión/ solución ácida de la presente invención se mejora controlando parámetros seleccionados del proceso. Un parámetro seleccionado es el tiempo de residencia, que es el periodo de tiempo que la dispersión del compuesto de abrasión/solución ácida permanece en el substrato antes de ser retirada de su superficie. El tiempo de residencia permite al componente ácido de la dispersión del compuesto de abrasión/solución ácida reaccionar suficientemente con los materiales que bloquean los sitios de adhesión, de forma que los materiales son retirados fácilmente de la superficie del substrato. Generalmente, es preferible que esté previsto un tiempo de residencia en el intervalo de aproximadamente 1 a 5 minutos, y preferentemente de aproximadamente 1 a 2 minutos, para la dispersión del compuesto de abrasión/solución ácida sobre la superficie del substrato antes de aplicar una película repelente al agua sobre una superficie de vidrio preparada.

Como se demostrará más adelante, se ha observado también que cuando una primera concentración ácida se compara con una segunda concentración ácida más elevada durante un tiempo de residencia dado, la concentración ácida más elevada da lugar a una película repelente al agua de durabilidad incrementada, permaneciendo todos los otros factores iguales. Adicionalmente, donde se incrementa la concentración del ácido en la solución ácida, el tiempo de residencia puede disminuirse y puede obtenerse una película repelente al agua que tiene una durabilidad mejorada.

Otro parámetro seleccionado del proceso para proporcionar una película repelente al agua que tiene durabilidad incrementada incluye proporcionar un periodo de

mantenimiento para una superficie de vidrio revestida después de que se ha aplicado la película. Durante este periodo, la película se protege contra contacto físico y, en particular, contra cualquiera de las fuerzas abrasivas que podrían degradar la película repelente al agua y el contacto directo de la superficie por el agua durante precipitación de lluvias. El periodo de mantenimiento preferido es al menos de aproximadamente 24 horas, más preferentemente hasta aproximadamente 96 horas.

- 10 Se cree que la durabilidad del revestimiento repelente al agua puede mejorarse limpiando, pre-tratando y depositando la película repelente al agua sobre la superficie del sustrato bajo condiciones de humedad relativa y temperatura controladas. Las condiciones de humedad relativa preferidas
- 15 están en el intervalo de aproximadamente 30 a 80 % de humedad relativa, más preferentemente de aproximadamente 35 a 55 % de humedad relativa. Las condiciones de temperatura preferidas
- 20 están en el intervalo de aproximadamente 50°F a 85°F (aproximadamente de 10°C a 29°C), más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 60°F a 80°F (aproximadamente de 16°C a 27°C).

- 25 Aunque es preferible que tanto la limpieza de la superficie del sustrato como la aplicación de la película repelente al agua se realicen bajo condiciones de humedad y temperatura controladas, debería apreciarse que la limpieza puede realizarse bajo condiciones ambiente, mientras que la aplicación de la película se realiza bajo condiciones controladas.

- 30 Ninguna de las formas de realización descritas anteriormente de la presente invención están limitadas a ninguna superficie de sustrato particular, y pueden incluir vidrio recocido o atemperado, por ejemplo, vidrio a la sosa-

cal-sílice convencional, o vidrio de intercambio de iones, tales como el vidrio de intercambio iónico vendido con la marca Herculite® II, disponible de PPG Industries, Inc., Pittsburgh, Pensilvania; sustratos de metal, plástico, esmalte o cerámica y combinaciones de los mismos. Los sustratos metálicos compatibles con la presente invención incluyen, pero no están limitados a acero galvanizado, acero inoxidable y aluminio. El sustrato puede estar revestido o no revestido. Más específicamente, las varias formas de realización descritas anteriormente de la presente invención pueden ponerse en práctica sobre una película de revestimiento de una sola capa o de múltiples capas presente sobre la superficie de un sustrato. Los revestimientos para el vidrio incluyen, pero no están limitados a óxido de antimonio-estaño, óxido de estaño bonificado u óxidos de metales de transición. Los revestimientos para sustratos de plástico incluyen, pero no están limitados a revestimientos duros basados en polisiloxano y revestimientos de óxido de silicio. Los revestimientos para los sustratos metálicos incluyen, pero no están limitados a revestimientos de óxido metálico. Cuando se aplica la composición repelente al agua a un revestimiento sobre la superficie de un sustrato, el revestimiento proporciona los sitios de adhesión para formar la película repelente al agua.

Una composición repelente al agua, que puede utilizarse en la práctica de la presente invención, incluye preferentemente un perfluoralquilalquil silano, como se describe en las Patentes de los Estados Unidos N° 4.997.684; 5.328.768 y 5.523.162. Los perfluoralquilaquil silanos, que son preferidos en la práctica de la presente invención, tienen la fórmula general $R_m R'_n SiX_{4-m-n}$, donde R es un radical perfluoralquilalquilo; m es 1, 2 ó 3; n es 0, 1 ó 2, y $m + n$

inferior a 4; R' es un vinilo o un radical alquilo, preferentemente metilo, etilo, vinilo o propilo; y X es preferentemente un radical tal como halógeno, aciloxi, y/o alcoxi. Las fracciones perfluoralquilo preferidas en los radicales perfluor-alquilalquilo oscilan de CF_3 a $\text{C}_{30}\text{F}_{61}$, preferentemente, C_6F_{13} a $\text{C}_{18}\text{F}_{37}$, y más preferentemente, de C_8F_{17} a $\text{C}_{12}\text{F}_{25}$; la segunda fracción alquilo del perfluoralquilalquilo es preferentemente un etilo sustituido. R' es más preferentemente metilo o etilo. Los radicales preferidos para X incluyen radicales cloro, bromo, yodo, metoxi, etoxi y acetoxi hidrolizables. Los silanos perfluor-alquilalquilo de acuerdo con la presente invención incluyen perfluoralquiletiltriclorosilano, perfluor-alquiletiltrimetoxisilano, perfluoralquiletiltriacetoxisilano, perfluoralquiletildicloro(metil)silano y perfluoralquiletildietoxi(metil)silano.

En la práctica de la presente invención, puede interponerse una capa de imprimación discreta entre la superficie preparada del substrato y la película repelente al agua, como se describe en las Patentes de los Estados Unidos N° 5.328.768 y 5.523.162. Donde se selecciona una capa de imprimación discreta, la capa de imprimación se aplica en primer lugar sobre el substrato preparado de acuerdo con la presente invención, por métodos de aplicación que incluyen deposición pirolítica, pulverización catódica con magnetrones o reacciones de condensación sol-gel. La composición repelente al agua se aplica entonces sobre la capa de imprimación. La capa de imprimación, aunque no se limita en la invención, puede incluir sílice.

Alternativamente, la película repelente al agua, que puede utilizarse en la práctica de la presente invención, puede incluir una capa de imprimación integral que está

incluida en la composición repelente al agua, como se describe en la Patente de los Estados Unidos N° 5.523.161. La capa de imprimación integral, aunque no está limitada en la invención, puede ser un silano o siloxano hidrolizable capaz de condensación hidrolítica para formar gel de sílice que funciona como la capa de imprimación integral.

Los silanos adecuados capaces de hidrólisis con gel sílice tienen la fórmula general SiX_4 , donde X es un radical hidrolizable seleccionado generalmente del grupo de radicales halógenos, alcoxi y aciloxi. Los silanos preferidos son aquéllos donde X es preferentemente cloro, bromo, yodo, metoxi, etoxi y acetoxi. Los silanos hidrolizables preferidos incluyen tetraclorosilano, tetrametoxisilano y tetraacetoxisilano.

Los siloxanos adecuados tienen la fórmula general $\text{Si}_y\text{O}_z\text{X}_{4y-2z}$, donde X se selecciona del grupo de radicales halógeno, alcoxi, y aciloxi, y es dos o más, y z es uno o más y $4y-2z$ es mayor de cero. Los siloxanos hidrolizables preferidos incluyen hexaclorodisiloxano, octacloro-trisiloxano y clorosiloxanos de oligómeros superiores.

Donde se selecciona la capa de imprimación integral, la composición repelente al agua se aplica al sustrato preparado de acuerdo con la presente invención preferentemente como una solución en un disolvente aprótico, preferentemente un alcano o mezcla de alcanos o un disolvente fluorado. Tales soluciones pueden aplicarse al sustrato por cualquier técnica convencional conocida en la técnica, tal como, pero sin limitarse a inmersión, flujo o fricción, sin la etapa adicional de aplicar una capa de imprimación separada.

La composición repelente al agua, que puede utilizarse en la práctica de la presente invención, puede incluir

opcionalmente también un telómero de olefina fluorada, como se describe en las Patentes de los Estados Unidos N° 4.983.459; 4.997.684; 5.328.768 y 5.523.162 para proporcionar lubricidad para promover la repelencia a la suciedad de la superficie repelente al agua. Un telómero de olefina preferido se selecciona del grupo representado por la fórmula general $C_mF_{2m+1}CH = CH_2$, donde m es de 1 a 30, preferentemente de 1 a 16, más preferentemente de 4 a 10.

La durabilidad de la película repelente al agua aplicada de acuerdo con la presente invención se mide en términos de la capacidad de la superficie de la película para mantener un ángulo de contacto alto en el transcurso del tiempo bajo condiciones atmosféricas a la intemperie aceleradas (durabilidad medioambiental), después de la abrasión superficial (durabilidad mecánica), o ambas. Cuanto mayor es el grado del ángulo de contacto que puede mantenerse por la muestra sometida a ensayo en el transcurso del tiempo bajo condiciones atmosféricas a la intemperie aceleradas y/o el número de ciclos de fricción de abrasión superficial, más duradera es la película y mayor es la superficie que repele el agua. Como puede apreciarse por los técnicos en la materia, aparte de la durabilidad, el ángulo de contacto de una gota de agua sobre una superficie recién activada antes del revestimiento de la superficie con una película repelente del agua puede utilizarse para indicar el grado de descontaminación de la superficie del substrato; cuanto menor es el ángulo de contacto, más limpia es la superficie del substrato.

El ángulo de contacto indicado aquí es una medida del ángulo entre una tangente a la configuración de la gota en el punto de contacto y la superficie del substrato como se mide a través de la gota y se mide por el método de gota sésil

utilizando un indicador de burbuja cautiva modificado fabricado por Lord Manufacturing, Inc., equipado con óptica goniométrica de Gaertner Scientific. La superficie que debe medirse se coloca en una posición horizontal, mirando hacia arriba, delante de una fuente de luz. Una gota de agua sésil se coloca sobre la parte superior de la superficie delante de la fuente de luz de forma que puede observarse el perfil de la gota sésil y el ángulo de contacto medido en grados a través del telescopio goniométrico que está equipado con graduaciones circulares con prolongador.

Las conducciones atmosféricas a la intemperie simuladas de la película repelente de agua se obtuvieron a través de cámaras de condiciones atmosféricas a la intemperie, que incluían el Dispositivo de Ensayo de Condensación Cleveland Q-C-T (en adelante "CCC") (también conocido como la Cabina de Condensación Cleveland) y el dispositivo de ensayo QUV-B313 (ambos productos de la Compañía Panel-Q, Cleveland, Ohio). La cámara CCC fue accionada a una temperatura de vapor de 120°F (49°C) en un medio de ambiente interno que dio lugar a una condensación de agua constante sobre la superficie de ensayo. El Dispositivo de Ensayo QUV-B313 se accionó con ciclos UV de ocho horas) (lámparas B313) a temperatura de panel negro de 65 a 70°C seguido por cuatro horas de humedad de condensación a temperatura atmosférica de 50°C.

La resistencia a la abrasión de la película repelente al agua se midió también llevando a cabo un Ensayo de Abrasión de Corredora en Húmedo. Más específicamente, el ensayo se llevó a cabo utilizando un Dispositivo de Ensayo de Frotamiento de Abrasión en Humedo Sheen (ref. 903), fabricado por Sheen Instruments, Ltd., Kingston, Inglaterra, que desplazó cíclicamente dos cuchillas limpiadoras de 1,5 pulgadas (3,81 cm) de largo a través de la superficie de la

película repelente al agua, mientras se aplica agua delante y detrás de las cuchillas limpiadoras. Se aplicó una carga total de aproximadamente 710 gramos a ambas cuchillas a medida que se movían a una velocidad de aproximadamente 37 ciclos completos por minuto. Ambas cuchillas erosionaron un área común de aproximadamente 1,5 pulgadas por 7 pulgadas (aproximadamente 3,8 cm por 17,8 cm). Con este dispositivo, cada ciclo de frotamiento era equivalente a 4 carreras de limpieza a través del área común.

- 10 La presente invención se entenderá adicionalmente a partir de las descripciones de los ejemplos específicos que siguen. En los siguientes ejemplos, las muestras de vidrio se cortaron a partir de una pieza de vidrio cortada de una cinta de vidrio flotante formada sobre un baño de estaño fundido.
- 15 Todos los procedimientos de abrasión, limpieza, activación y revestimiento descritos en los siguientes ejemplos se realizaron sobre la superficie del vidrio que estaba en contacto con el estaño fundido durante la formación de vidrio. Este lado es referido comúnmente como el "lado de
- 20 estaño" o "superficie de estaño" del vidrio.

EJEMPLO 1

- 25 Dos muestras de vidrio flotante claro de 0,16 pulgadas de espesor (0,4 cm) cortadas a partir de la misma pieza de vidrio se limpiaron con agua desionizada y una toalla de papel. La muestra 1 no recibió ningún tratamiento adicional. La superficie de la Muestra 2 se trató adicionalmente erosionando manualmente con una dispersión de compuesto de
- 30 abrasión/solución ácida y una bayeta celulósica. Esta dispersión incluía aproximadamente 15 por ciento en peso de polvo WCA3T Microgrit®, que es un polvo abrasivo de Al_2O_3 con

un tamaño medio de las partículas de 3 micras en un vehículo líquido, aproximadamente 4,3 % en peso de HCl, y agua desionizada (resto). Después de 120 segundos de abrasión manual, la superficie se limpió con frotamiento con agua desionizada y toallas de papel, y se secó. Las piezas de las Muestras 1 y 2 se cortaron para análisis por Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos-X (XPS) de su lado tratado. Los datos revelaron las siguientes concentraciones (en % en átomos) de átomos seleccionados dentro de una profundidad de aproximadamente 50 Å desde la superficie de estaño:

TABLA 1

Concentraciones (% en átomos)

<u>Atomo</u>	<u>Muestra 1</u> <u>(no tratada)</u>	<u>Muestra 2</u> <u>(tratada)</u>
[Na]	2,4	2,3
[Sn]	3,1	1,2
[Ca]	2,6	1,6
[Si]	19,4	21,7
[O]	60,7	61,2

Como puede observarse a partir de los datos anteriores, la Muestra 2, que incluída la operación combinada de dispersión de compuesto de abrasión/ solución ácida, llevó a cabo reducciones significativas en átomos de estaño y calcio en comparación con la Muestra 1 no tratada y un aumento en átomos de silicio y oxígeno. Se cree que la reducción en átomos de estaño y calcio y el aumento en átomos de silicio y oxígeno aumenta el número de sitios de adhesión para

proporcionar un revestimiento hidrófobo más duradero sobre el vidrio.

Se especuló que, en general, los tratamientos superficiales del tipo descrito aquí afectan principalmente a la superficie del sustrato hasta una profundidad de 10\AA y tienen un efecto menor sobre porciones más profundas del vidrio. Como resultado, debido a la naturaleza de los datos generados por el método de ensayo XPS, la diferencia real en % en átomos dentro de una profundidad de 10\AA desde la superficie del sustrato se cree que es mayor que la indicada por los datos de % de átomos.

EJEMPLO 2

Se limpiaron con agua desionizada y toallas de papel dos piezas de vidrio flotante claro de aproximadamente 12 pulgadas por 36 pulgadas por 0,16 pulgadas de espesor (30,5 cm por 91,5 cm por 0,4 cm). La superficie de la Muestra 3 fue erosionada entonces utilizando una dispersión de 15 % en peso de polvo WCA1T Microgrit®, que es un abrasivo de Al_2O_3 con un tamaño medio de las partículas de 1 micra en un vehículo líquido, en agua desionizada (resto), fue limpiada con agua desionizada y secada con toallas de papel, restregada con una solución al 5 % en peso de HCl/agua desionizada utilizando una bayeta celulósica durante 120 segundos, limpiada con agua desionizada y secada con toallas de papel. La superficie de la Muestra 4 fue erosionada con una dispersión de óxido de aluminio/ácido de aproximadamente 15 % en peso de polvo WCA1T Microgrit®, aproximadamente 4,3 % en peso de HCl, y agua desionizada (resto). La superficie del sustrato se limpió entonces con fricción con una solución al 5 % en peso de HCl/agua desionizada y toallas de papel, se limpió con

fricción con una solución al 5 % en peso de HCl/agua desionizada durante 120 segundos, se limpió con agua desionizada y taollas de papel, y se secó. Para ambas muestras, la operación de abrasión se realizó utilizando una chorreadora de arena orbital y una bayeta de fieltro de poliéster durante un periodo de 60 segundos. Las piezas de las Muestras 3 y 4 se cortaron para análisis por Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos-X (XPS) de sus superficies. Los datos revelaron las siguientes concentraciones (en % en átomos) de átomos de selección dentro de una profundidad de aproximadamente 50 \AA desde la superficie:

15 TABLA 2

Concentraciones (% en átomos)

<u>Atomo</u>	Muestra 3 <u>(erosionada)</u>	Muestra 24 <u>(ácido/ero- sionada)</u>
[Na]	0,7	0,4
[Sn]	0,9	0,7
[Ca]	1,8	1,3
[Si]	22,9	23,4
[O]	60,3	60,6

20 Como puede verse a partir de los datos anteriores, la Muestra 4, que incluía la operación combinada de dispersión de compuesto de abrasión/solución ácida, llevó a cabo reducciones en átomos de sodio, estaño y calcio y aumentos en átomos de silicio y oxígeno en comparación con la Muestra 3,

que incluía la operación de abrasión no acidificada de Al_2O_3 . Estos cambios fueron evidentes incluso después de que se trataran ambas muestras durante 120 segundos con 5 % en peso de HCl. Como se describió anteriormente, se cree que estos cambios contribuyen a la formación de un revestimiento hidrófobo duradero sobre el vidrio pretratado de esta manera.

EJEMPLO 3

10 Este ejemplo comparó la durabilidad de la película repelente al agua formada sobre la superficie de las muestras de vidrio que se prepararon o bien por (a) un proceso de dos etapas, es decir, preparando de forma abrasiva la superficie seguido por una limpieza con ácido de la superficie, o (b)
15 por un proceso de una etapa, es decir, utilizando la dispersión de compuesto de abrasión/solución ácida, como se muestra en la presente invención.

20 Las superficies de tres piezas de vidrio flotante Solex®, vendido por PPG Industries, Inc., Pittsburgh, Pensilvania (referidas de forma colectiva como Muestra 5) se lavaron a mano con una bayeta de algodón impregnada con una dispersión de aproximadamente 13 % en peso de polvo de Microgrit® WCA3T en agua desionizada con aproximadamente 10 pasadas hacia delante y atrás. Las piezas fueron lavadas
25 entonces con la mano durante aproximadamente 30 segundos con agua desionizada y toallas de papel hasta que la superficie del vidrio estaba libre de prelimpiador. Cada superficie de vidrio se secó entonces utilizando toallas de papel y posteriormente se lavaron a mano durante 10 pasadas hacia
30 delante y atrás con 1 % en peso de solución de HCl/agua desionizada utilizando una bayeta de algodón. La solución ácida se retiró de cada superficie limpiando con frotamiento

la superficie con agua desionizada y toallas de papel durante aproximadamente 30 segundos para hacer la superficie libre de solución ácida. Cada superficie se revistió entonces con una aplicación de una composición repelente al agua, que tenía la siguiente composición: una mezcla de 0,75 % en peso de 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodeciltriclorosilano, 0,75 % en peso de tetraclorosilano de silicio, y el resto un disolvente hidrocarbonado, por ejemplo, disolvente Isopar® L, disponible de Exxon Corporation, Houston, Texas. La composición repelente de agua se aplicó a la superficie de las piezas de vidrio por una bayeta de algodón y se retiró inmediatamente con una toalla de papel. Las superficies de tres piezas individuales de vidrio Solex® (referidas de forma colectiva como la Muestra 6) se lavaron a mano durante 10 pasadas hacia delante y atrás con una bayeta de algodón impregnada con una dispersión de compuesto de abrasión/solución ácida, que tenía aproximadamente 13 % en peso de polvo Microgrit® WCA3T, aproximadamente 0,87 % en peso de HCl y el resto agua desionizada. Las piezas se limpiaron entonces con frotamiento con agua desionizada y toallas de papel y se secaron y se revistieron con una aplicación individual de la misma composición repelente al agua que se describe anteriormente. Después de aplicar el revestimiento repelente al agua, ambos conjuntos de muestras se almacenaron juntos durante cuatro días bajo condiciones internas ambiente, libres de condiciones de alta humedad, es decir, libres de contacto directo con agua o condiciones que pudieran dar lugar a condensación del agua sobre la superficie revestida y libres de fuerzas de abrasión.

Las Muestras 5 y 6 se sometieron a ensayo acelerado en una cámara de ensayo QUV-B313 y con el Dispositivo de Ensayo de Condensación Cleveland Q-C-T durante seis semanas (1,008

horas) y el ángulo de contacto de la superficie revestida del vidrio se midió al final del periodo de ensayo. Las muestras se sometieron también al Ensayo de Abrasión de Corredera en Húmedo siendo medido el ángulo de contacto de muestras seleccionadas después de 30.000 y 60.000 ciclos. Los resultados del ensayo se muestran en la Tabla 3 siguiente. Durante la medición del ángulo de contacto, se tomaron tres lecturas para cada pieza de cada muestra y se indica a continuación la media de las tres lecturas.

10

TABLA 3

Muestra N°	Angulo Contacto Inicial	Angulo Contacto después de 6 semanas QUV	Angulo Contacto después de 6 semanas CCC	Angulo Contacto después de 30.000 ciclos Corredera Húmeda	Angulo Contacto después de 60.000 ciclos Corredera Húmeda
5	110°	88°	54°	99°	NA
5	109°	98°	73°	100°	93°

15

Una comparación de las Muestras 5 y 6 indica que la Muestra 6, que incluía pre-lavado con óxido de aluminio/ácido mixto tenía una durabilidad del revestimiento repelente al agua superior en comparación con la Muestra 5, que incluía operaciones separadas de abrasión y de pre-lavado ácido.

20

EJEMPLO 4

En este ejemplo, los parámetros seleccionados se variaron para comparar sus efectos sobre la durabilidad de una película repelente al agua sobre un sustrato de vidrio. Los parámetros variados incluían: (1) un prelimpiador de solución ácida frente a un pre-limpiador de dispersión de compuesto de abrasión/solución ácida frente a un pre-limpiador de compuesto de abrasión seguido por lavado con una solución ácida; (2) variar la concentración de ácido en los pre-limpiadores descritos anteriormente; (3) variar la longitud del periodo de residencia después de aplicar el revestimiento repelente al agua de 8 horas a 96 horas en condiciones internas ambiente antes de someter la muestra a ensayo acelerado a la intemperie; (4) calentar la muestra de vidrio con una película repelente al agua después de un periodo de residencia a 150°F (66°C) durante 2 a 10 minutos frente a no calentamiento después de un periodo de residencia; y (5) lavar la superficie de vidrio una segunda vez con una solución ácida antes de aplicar el revestimiento repelente al agua para incrementar el tiempo de residencia efectivo del ácido.

Se limpiaron y revistieron diez grupos de tres piezas de vidrio Solex® (un total de 30 piezas con cada grupo de 3 piezas consideraron colectivamente una muestra) con una aplicación de un revestimiento repelente al agua utilizando bayetas de algodón, agua desionizada y toallas de papel, de la manera que se describe anteriormente en el Ejemplo 3, de acuerdo con los parámetros de procesamiento indicados en la Tabla 4. El tiempo de permanencia para cada aplicación con ácido fue de aproximadamente un minuto. El Al_2O_3 utilizado sobre todas las muestras fue polvo Microgrit® WCA3T. En las Muestras 7-11, el compuesto de abrasión/solución ácida fue una dispersión de aproximadamente 13 % en peso de Al_2O_3 ,

aproximadamente 87 % en peso de HCl, y el resto solución de agua desionizada, mientras que el compuesto de abrasión/solución ácida de la Muestra 15 fue una dispersión de aproximadamente 13 % en peso de Al_2O_3 , de aproximadamente 4,3 % en peso de HCl, y el resto solución de agua desionizada. En la Muestra 13, la muestra se aclaró con agua desionizada antes de la segunda aplicación de ácido.

10 Las muestras se sometieron a ensayo acelerado en el Dispositivo de Ensayo de Condensación Cleveland Q-C-T durante seis semanas (1,008 horas) con mediciones del ángulo de contacto registradas al final de cada semana. Los resultados del ensayo se indican en la Tabla 5. de acuerdo con el Ejemplo 3, en la medición del ángulo de contacto, se tomaron tres lecturas para cada pieza de cada muestra y se indica a
15 continuación la media de las tres lecturas.

20

25

TABLA 4

N° Muestra	Compuesto Abrasión	Solución Acida	2° Solución Acida	Limpieza desionizada (DI)	Periodo Mantenimiento	Tratamiento Térmico
7	Al ₂ O ₃	Mezclado con 1½ peso HCl	-	Limpieza DI	8 horas	Ninguno
8	Al ₂ O ₃	Mezclado con 1½ peso HCl	-	Limpieza DI	24 horas	Ninguno
9	Al ₂ O ₃	Mezclado con 1½ peso HCl	-	Limpieza DI	96 horas	Ninguno
10	Al ₂ O ₃	Mezclado con 1½ peso HCl	-	Limpieza DI	8 horas	Calentar a 150°F durante 10 min.
11	Al ₂ O ₃	Mezclado con 1½ peso HCl	-	Limpieza DI	8 horas	Calentar a 150°F durante 2 min.
12	Ninguno	1½ peso HCl	-	Limpieza DI	8 horas	Ninguno
13	Ninguno	1½ peso HCl	1½ peso HCl	Limpieza DI	8 horas	Ninguno
14	Al ₂ O ₃	Limpieza DI	1½ peso HCl	Limpieza DI	8 horas	Ninguno
15	Al ₂ O ₃	Mezclado con 5½ peso HCl	-	Limpieza DI	8 horas	Ninguno
16	Ninguno	5½ peso HCl	-	Limpieza DI	8 horas	Ninguno

5

10

15

20

TABLA 5
Angulo de Contacto

	Inicial	1 semana (168 h)	2 semanas (336 h)	3 semanas (504 h)	4 semanas (672 h)	5 semanas (840 h)	6 semanas (1008 h)
Muestra 7	107°	111°	103°	91°	77°	69°	52°
Muestra 8	108°	111°	102°	88°	83°	69°	53°
Muestra 9	109°	112°	104°	98°	90°	83°	72°
Muestra 10	108°	108°	103°	92°	80°	69°	48°
Muestra 11	109°	110°	97°	86°	76°	63°	47°
Muestra 12	110°	106°	94°	74°	73°	50°	41°
Muestra 13	109°	108°	102°	87°	80°	65°	48°
Muestra 14	109°	107°	94°	83°	73°	55°	39°
Muestra 15	109°	111°	105°	94°	87°	85°	66°
Muestra 16	108°	109°	92°	67°	47°	39°	30°

5

10

15

20

25

Los resultados indicados en la Tabla 5 muestran que:

(a) El revestimiento repelente al agua aplicado a la Muestra 7, que incluía una limpieza previa con una dispersión de compuesto de abrasión/solución ácida, superaba al revestimiento repelente al agua aplicado a la muestra 14, que incluía abrasión de óxido de aluminio separada seguida por una limpieza con ácido separada;

10 (b) El revestimiento repelente al agua aplicado a las Muestras 7 y 15, que incluía una limpieza previa con una dispersión de compuesto de abrasión/solución ácida, superaba al revestimiento repelente al agua aplicado a las Muestras 12 y 16, respectivamente, que incluía limpieza previa con HCl solamente;

15 (c) El revestimiento repelente al agua aplicado a la Muestra 15, que incluía una dispersión que contenía 4,3 % en peso de HCl superaba al revestimiento repelente al agua aplicado a la Muestra 7, que incluía una dispersión que tenía 0,87 % en peso de HCl;

20 (d) El revestimiento repelente al agua aplicado a la Muestra 13, que incluía una limpieza previa con un tiempo de residencia del ácido de dos minutos, superaba al revestimiento repelente al agua aplicado a la Muestra 12, que incluía una limpieza previa con un tiempo de residencia de un minuto;

25 (e) El revestimiento repelente al agua aplicado a las Muestras 8 y 9, que incluía un periodo de mantenimiento de 24 horas a 96 horas, respectivamente, superaba al revestimiento repelente al agua aplicado a la Muestra 7, que incluía un mantenimiento de 8 horas; y

30 (f) El revestimiento repelente al agua aplicado a las Muestras 10 y 11, que incluía un secado al horno posterior a 150°F (65,6°C) durante dos minutos o diez minutos después del

periodo de mantenimiento, respectivamente, no mostró ninguna actuación mejorada en comparación con el revestimiento repelente al agua aplicado a la Muestra 7, que no incluía tratamiento térmico posterior. No obstante, se cree que a mayores temperaturas y/o con un periodo de calentamiento más largo puede mejorarse la durabilidad del revestimiento.

EJEMPLO 5

10 Aunque el tiempo de residencia del Ejemplo 4 proporcionó durabilidad mejorada, dicho tiempo de residencia prolongó el periodo de tiempo necesario para depositar la composición repelente al agua sobre la superficie de vidrio. Sería beneficioso si el tiempo de residencia pudiera reducirse o
15 eliminarse. Por tanto, en este experimento, se llevó a cabo un ensayo de comparación del prelimpiador, sustituyendo una solución ácida al 5 % en peso de HCl/agua desionizada para la solución ácida de HCl/agua desionizada al 1 % para determinar si la solución ácida de HCL más concentrada activaría más
20 rápidamente la superficie de vidrio, reduciendo al mínimo o eliminando de esta manera el requerimiento de residencia.

Se limpiaron previamente cuatro grupos de cuatro piezas de vidrio flotante Solex® (un total de 16 piezas, considerando cada grupo de cuatro piezas colectivamente como
25 una muestra) con una dispersión de óxido de aluminio/ácido que incluía o bien un 1 % en peso de solución ácida HCl o un 5 % en peso de una solución ácida de HCl y o bien no existía ningún tiempo de residencia adicional o un tiempo de residencia adicional de dos minutos de la manera descrita en
30 el Ejemplo 4. El tamaño de la arena del óxido de aluminio era polvo Microgrit® WCA3T y comprendía aproximadamente 13 % en peso de la dispersión de compuesto de abrasión/solución

ácida. Se aplicó un revestimiento repelente al agua del tipo descrito en el Ejemplo 3 a la superficie limpia de cada pieza. Las muestras se mantuvieron entonces durante 96 horas. Dos piezas de cada muestra se sometieron a ensayo posteriormente en un Dispositivo de Ensayo de Condensación Cleveland Q-C-T y dos piezas de cada muestra se sometieron a ensayo en un QUV-B313 durante un periodo de seis semanas. Los parámetros de limpieza previa para los cuatro conjuntos de muestras se resumen en la siguiente Tabla 6.

TABLA 6

Muestra N°	Dispersión de Compuesto Abrasión/Solución Ácida	Tiempo Residencia
17	Al ₂ O ₃ /1 % en peso HCl prelimpiador	Sin residencia
18	Al ₂ O ₃ /1 % en peso HCl Prelimpiador	2 min. Residencia
19	Al ₂ O ₃ /5 % en peso HCl Prelimpiador	Sin residencia
20	Al ₂ O ₃ /5 % en peso HCl Prelimpiador	2 min. residencia

Las Tablas 7 y 8 muestran el ángulo de contacto de la película repelente de agua al final de cada semana para los dos procedimientos de ensayo. Como con los Ejemplos 3 y 4, en la medición del ángulo de contacto, se tomaron tres lecturas para cada pieza de cada muestra. La media de las seis

lecturas (tres lecturas sobre cada una de las dos piezas sometidas al ensayo particular) se indica a continuación.

TABLA 7 - Angulo de Contacto durante el Ensayo CCC

	Semanas en el CCC						
	0	1	2	3	4	5	6
Muestra 17	105°	80°	69°	63°	62°	57°	50°
Muestra 18	105°	96°	84°	81°	74°	68°	60°
Muestra 19	105°	93°	80°	78°	75°	74°	65°
Muestra 20	105°	99°	81°	86°	79°	78°	70°

TABLA 8 - Angulo de Contacto durante el Ensayo QUV

	Semanas en el QUV-B313						
	0	1	2	3	4	5	6
Muestra 17	105°	99°	85°	80°	72°	73°	63°
Muestra 18	105°	103°	97°	94°	86°	79°	72°
Muestra 19	105°	105°	97°	94°	86°	80°	73°
Muestra 20	105°	105°	100°	101°	90°	87°	79°

A partir de las Tablas 7 y 8, puede verse que:

(a) el tiempo de residencia incrementado aumentó la durabilidad de la película repelente al agua medida por el método del ángulo de contacto;

(b) la dispersión del compuesto de abrasión/solución ácida al 5 % en peso de HCl produjo una mejor durabilidad de

la película que el compuesto de abrasión/solución ácida al 1 % en peso de HCl;

(c) la dispersión de compuesto de abrasión/solución ácida al 5 % en peso de HCl sin tiempo de residencia adicional produjo una durabilidad de película que es comparable con la película producida utilizando la dispersión de compuesto de abrasión/solución ácida al 1 % en peso de HCl sin tiempo de residencia adicional; y

10 (d) la dispersión de compuesto de abrasión/solución ácida al 5 % en peso de HCl con tiempo de residencia adicional produjo la película repelente al agua más duradera.

Por lo tanto, aunque un tiempo de residencia mejoró la durabilidad, particularmente cuando se combina con una concentración más ácida, puede obtenerse durabilidad
15 aceptable con concentraciones más ácidas que tienen muy poco tiempo de residencia adicional o ninguno, en comparación con concentraciones menos ácidas que están combinadas con un tiempo de residencia.

Basado en los resultados anteriores, en un proceso
20 preferido para depositar la composición repelente al agua sobre la superficie de un sustrato para obtener durabilidad óptica, la superficie del sustrato se prepara limpiando la superficie con una dispersión de compuesto de
abrasión/solución ácida como se describe aquí, y permitiendo
25 que la dispersión permanezca sobre la superficie del sustrato durante un tiempo de residencia predeterminado antes de que se retire la dispersión de la superficie. La limpieza puede realizarse de cualquier manera conveniente, tal como, pero sin limitarse a fricción o frotamiento de la
30 dispersión sobre la superficie del sustrato o bien con la mano o utilizando un dispositivo aplicador mecánico. La superficie es revestida entonces con la composición repelente

al agua sobre la superficie del sustrato. Si se desea, el sustrato revestido puede someterse a un periodo de mantenimiento durante el cual se protege el revestimiento frente a fuerzas abrasivas y condiciones de alta humedad. Más específicamente, con respecto a un sustrato de vidrio, la superficie de vidrio se limpia mecánica y químicamente con una dispersión de compuesto de abrasión/solución ácida que tiene preferentemente de 0,5 a 10 % en peso de ácido, y más preferentemente de 1 a 5 % en peso de ácido, y preferentemente, de 5 a 30 % en peso de abrasivo, y más preferentemente de 15 a 20 % en peso de abrasivo. La dispersión permanece sobre la superficie de vidrio durante aproximadamente un minuto, preferentemente durante al menos aproximadamente dos minutos, y después se retira de cualquier manera adecuada, por ejemplo, mediante aclarado con agua desionizada y limpieza con toallas de papel o un trapo, o inundando la superficie con agua desionizada. La composición repelente al agua se aplica entonces a la superficie de vidrio preparada y el vidrio revestido se almacena durante 24 horas, preferentemente durante aproximadamente 24 horas a 96 horas, de tal manera que la superficie de vidrio revestida se mantiene libre de fuerzas abrasivas y de condiciones de alta humedad, y en particular, de contacto directo con gotas de agua.

Aunque no se requiere, es preferible que al menos la operación de revestimiento, y preferentemente, tanto las operaciones de limpieza como de revestimiento se realicen bajo condiciones de humedad relativa y temperatura controladas. Más específicamente, es preferible que estas operaciones se realicen a una humedad relativa de 30 % a 80 %, preferentemente de 35 % a 65 %, y a una temperatura de 50°F a 80°F, preferentemente de 60°F a 80°F.

En los ejemplos descritos anteriormente, la dispersión ha sido en forma líquida, es decir, un compuesto abrasivo combinado con una solución ácida. Debería apreciarse que la viscosidad de la dispersión puede incrementarse de forma que la dispersión está en forma de una suspensión o pasta espesa incrementado la cantidad de material abrasivo en la dispersión. En una forma de realización de este tipo, la dispersión puede incluir hasta 75 % en peso o más de material abrasivo. La viscosidad puede incrementarse añadiendo espesantes a la dispersión, tales como, pero sin limitarse a sílice ahumada o espesantes orgánicos solubles en agua, por ejemplo, alcohol de polivinilo.

Como puede apreciarse, la descripción precedente no limita la invención y se presenta para ofrecer una apreciación de la invención. El alcance de la presente invención se define por las siguientes reivindicaciones.

Reivindicaciones

1. Un método para mejorar la durabilidad de una película repelente al agua sobre una superficie de un sustrato que comprende las etapas de:

10 preparar simultáneamente de forma abrasiva y química una superficie de un sustrato para exponer un número incrementado de sitios de adhesión sobre una superficie no preparada de dicho sustrato aplicando una dispersión, que incluye una solución ácida y un material abrasivo a dicha superficie;

15 retirar dicha dispersión de dicha superficie; y
 formar una película repelente al agua sobre dicha superficie, donde dicha película repelente al agua muestra durabilidad mejorada sobre una película repelente al agua formada sobre una superficie no preparada debido, en parte, a dicho número incrementado de sitios de adhesión.

20 2. El método de la reivindicación 1, donde dicho material de abrasión se selecciona del grupo que consta de alúmina, ceria, óxido de hierro, granate, circonia, sílice, carburo de silicio, óxido crómico, piedra pómez y diamante.

25 3. El método de la reivindicación 2, donde dicha concentración de dicho material de abrasión en dicha dispersión está en un intervalo de aproximadamente 5 a 30 por ciento en peso.

30 4. El método de la reivindicación 3, donde dicha concentración de dicho material de abrasión en dicha

dispersión está en un intervalo de aproximadamente 15 a 20 por ciento en peso.

5. El método de la reivindicación 1, donde dicha solución ácida se selecciona del grupo que consta de soluciones de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido tartárico, ácido fosfórico, ácido bromhídrico, ácido nítrico, ácido acético, ácido trifluoracético, ácido oxálico y ácido cítrico.

10

6. El método de acuerdo con la reivindicación 5, donde dicha concentración de dicho ácido en dicha dispersión está en un intervalo de aproximadamente 0,5 a 30 por ciento en peso.

15

7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, donde dicha concentración de dicho ácido en dicha dispersión está en un intervalo de aproximadamente 1 a 5 por ciento en peso.

20

8. El método de la reivindicación 5, donde dicho material de abrasión se selecciona del grupo que consta de alúmina, ceria, óxido de hierro, granate, circonia, sílice, carburo de silicio, óxido crómico, piedra pómez, y diamante.

25

9. El método de la reivindicación 8, donde dicha concentración de dicho material de abrasión en dicha dispersión está en el intervalo de aproximadamente 5 a 30 por ciento en peso y dicha concentración de dicho ácido en dicha dispersión está en un intervalo de aproximadamente 0,5 a 30 % en peso.

30

10. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde después de la etapa de formación de película repelente al agua, incluye adicionalmente la etapa de mantener dicho sustrato libre de fuerzas abrasivas y de condiciones de alta humedad durante al menos aproximadamente 24 horas.

10 11. El método de acuerdo con la reivindicación 10, donde dicha etapa de mantenimiento mantiene dicho sustrato libre de fuerzas abrasivas y condiciones de alta humedad durante aproximadamente 24 a 96 horas.

15 12. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicha etapa de preparación incluye adicionalmente la etapa de permitir que dicha dispersión permanezca sobre dicha superficie durante al menos aproximadamente un minuto.

20 13. El método de acuerdo con la reivindicación 12, donde dicha etapa de preparación permite que dicha dispersión permanezca sobre dicha superficie durante aproximadamente dos minutos.

25 14. El método de la reivindicación 1, donde dicha etapa de formación incluye la etapa de formar un silano que contiene una película repelente al agua sobre dicha superficie de dicho sustrato.

30 15. El método de la reivindicación 14, donde dicha película repelente al agua incluye un perfluoralquilalquil silano seleccionado de compuestos que tienen una fórmula general $R_m R'_n SiX_{4-m-n}$, donde R es un radical perfluoralquilalquilo; m es 1, 2 ó 3; n es 0, 1 ó 2, y m + n es inferior a 4; R' se selecciona del grupo que consta de

radicales vinilo y alquilo, y X es un radical seleccionado del grupo que consta de halógeno, aciloxi, radicales alcoxi y sus mezclas.

16. El método de la reivindicación 15, que incluye adicionalmente la etapa de aplicar una capa de imprimación a dicha superficie de dicho sustrato después de dicha etapa de preparación y antes de dicha etapa de formación de película.

10 17. El método de la reivindicación 15, donde dicha composición repelente al agua incluye una capa de imprimación integral.

15 18. El método de la reivindicación 15, donde dicha composición repelente al agua incluye adicionalmente un compuesto de olefina fluorada.

20 19. El método de la reivindicación 14, donde dicho material de abrasión se selecciona del grupo que consta de alúmina, ceria, óxido de hierro, granate, circonia, sílice, carburo de silicio, óxido crómico, piedra pómez y diamante y dicha solución ácida se selecciona del grupo que consta de soluciones de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido tartárico, ácido fosfórico, ácido bromhídrico, ácido nítrico, 25 ácido acético, ácido trifluoracético, ácido oxálico y ácido cítrico.

30 20. El método de la reivindicación 19, donde dicha concentración de dicho material de abrasión en dicha dispersión está en un intervalo de aproximadamente 5 a 30 por ciento en peso y dicha concentración de dicho ácido en dicha

dispersión está en un intervalo de aproximadamente 0,5 a 30 por ciento en peso.

21. El método de acuerdo con la reivindicación 20, donde dicha etapa de preparación incluye la etapa de permitir que dicha dispersión permanezca sobre dicha superficie durante al menos aproximadamente un minuto, y después de dicha etapa de formación, incluye adicionalmente la etapa de mantener dicho substrato libre de fuerzas abrasivas y de condiciones de alta humedad durante al menos aproximadamente 24 horas.

22. El método de acuerdo con la reivindicación 21, que incluye adicionalmente la etapa de controlar las condiciones de temperatura y humedad, de tal manera que dicha etapa de formación de película se realiza al mismo tiempo que se mantiene una temperatura en el intervalo de aproximadamente 50°F a 85°F y una humedad relativa en el intervalo de aproximadamente 30 a 80 por ciento.

23. El método de acuerdo con la reivindicación 22, que incluye adicionalmente la etapa de controlar las condiciones de temperatura y humedad, de tal manera que dicha etapa de formación de película se realiza al mismo tiempo que se mantiene una temperatura en el intervalo de aproximadamente 60°F a 80°F y una humedad relativa en el intervalo de aproximadamente 35 a 55 por ciento.

24. El método de acuerdo con la reivindicación 22 que incluye adicionalmente la etapa de controlar las condiciones de temperatura y humedad, de tal manera que dicha etapa de preparación se realiza bajo las mismas condiciones de

temperatura y humedad que dicha etapa de formación de película.

25. El método de la reivindicación 1, donde dicho sustrato se selecciona del grupo que consta de sustratos de vidrio, sustratos de plástico, sustratos de esmalte, sustratos de cerámica, sustratos metálicos y combinaciones de los mismos.

10 26. El método de la reivindicación 1, donde dicho sustrato es un primer sustrato y dicha película repelente al agua es una primera película repelente al agua y la durabilidad mejorada de dicha primera película repelente al agua se determina:

15 formando una segunda película repelente al agua sobre una superficie de un segundo sustrato, donde dicha segunda película repelente al agua y dicho segundo sustrato son similares a dicha primera película repelente al agua sobre dicho primer sustrato, y dicha etapa de preparación y etapa de retirada no se ponen en práctica sobre dicha superficie de dicho segundo sustrato;

20 sometiendo cada una de dicha película repelente al agua sobre dicho primer sustrato y dicha segunda película repelente al agua sobre dicho segundo sustrato a la intemperie acelerada durante un intervalo deseado en una cámara a la intemperie selecciona del grupo que consta de un Dispositivo de Ensayo de Condensación Cleveland Q-C-T y un Dispositivo de Ensayo QUV-B313, donde dicho Dispositivo de Ensayo de Condensación Cleveland Q-C-T se acciona a una
25 temperatura de vapor de 49°C durante dicho intervalo y dicho Dispositivo de Ensayo QUV-B313 se acciona con ciclos de ocho
30 horas de luz ultravioleta a una temperatura de

aproximadamente 65 a 70°C seguido por cuatro horas de humedad de condensación a temperatura atmosférica de 50°C durante dicho intervalo;

retirando dichos substratos de dicha cámara de intemperie después de dicho intervalo deseado;

colocando dichos substratos de tal forma que dichas películas repelentes al agua están en una orientación horizontal dirigida hacia arriba;

10 colocando una primera gota de agua sésil sobre dicha primera película repelente al agua y midiendo un primer ángulo de contacto de dicha primera gota sésil con dicha primera película repelente al agua; y

15 colocando una segunda gota de agua sésil sobre dicha segunda película repelente al agua y midiendo un segundo ángulo de contacto de dicha segunda gota sésil con dicha segunda película repelente al agua;

donde dicho primer ángulo de contacto es mayor que dicho segundo ángulo de contacto, indicando dicha durabilidad mejorada de dicha primera película repelente al agua.

20

27. El método de la reivindicación 1, donde dicho substrato es un primer substrato y dicha película repelente al agua es una primera película repelente al agua y la durabilidad mejorada de dicha primera película repelente al agua se determina:

25

formando una segunda película repelente al agua sobre una superficie de un segundo substrato, donde dicha segunda película repelente al agua y dicho segundo substrato son similares a dicha primera película repelente al agua sobre dicho primer substrato, y dicha etapa de preparación y etapa de retirada no se ponen en práctica sobre dicha superficie de dicho segundo substrato;

30

llevando a cabo el Ensayo de Abrasión de Corredera en Húmedo sobre una porción de dicha primera película repelente al agua sobre dicho primer sustrato y sobre una porción de dicha segunda película repelente al agua sobre dicho segundo sustrato, donde dicho Ensayo de Abrasión de Corredera en Húmedo se lleva a cabo durante al menos 5000 ciclos;

retirando dichos sustratos de dicho Dispositivo de Ensayo de Abrasión de Corredera en Húmedo;

colocando dichos sustratos de tal manera que dichas películas repelentes al agua están en una orientación horizontal dirigida hacia arriba;

colocando una primera gota de agua sésil sobre dicha película repelente al agua sobre dicha porción abrasiva de dicha primera película repelente al agua y midiendo un primer ángulo de contacto de dicha primera gota sésil con dicha primera película repelente al agua; y

colocando una segunda gota de agua sésil sobre dicha segunda película repelente al agua sobre dicha porción abrasiva de dicha segunda película repelente al agua y midiendo un segundo ángulo de contacto de dicha segunda gota sésil con dicha segunda película repelente al agua;

donde dicho primer ángulo de contacto es mayor que dicho segundo ángulo de contacto, indicando dicha durabilidad mejorada de dicha primera película repelente al agua.

28. Un sustrato revestido con una película repelente al agua de durabilidad mejorada que comprende:

una superficie preparada de forma abrasiva y química, por la aplicación temporal de una dispersión que incluye una solución ácida y un material abrasivo a dicha superficie, donde la superficie preparada contiene un número incrementado de sitios de adhesión sobre una superficie no preparada;

una película repelente al agua sobre dicha superficie, donde dicha película repelente al agua muestra durabilidad mejorada sobre una película repelente al agua formada sobre una superficie no preparada debido, en parte, a dicho número incrementado de sitios de adhesión.

29. El método para mejorar la durabilidad de una película repelente al agua formada sobre una superficie de un sustrato que comprende las etapas de:

limpiar una superficie de un sustrato con una dispersión que incluye una solución ácida y un compuesto abrasivo;

retirar dicha dispersión de dicha superficie para proporcionar una superficie tratada; y

aplicar un perfluoralquilalquil silano que contiene una composición repelente al agua sobre dicha superficie tratada para formar una película repelente al agua.

Resumen

La presente invención se refiere a un método de mejora de la durabilidad de películas repelentes al agua depositadas sobre la superficie de un sustrato, y a un artículo revestido que tiene película repelente al agua de durabilidad mejorada depositada sobre la superficie del sustrato. El método incluye las etapas de preparar simultáneamente de forma abrasiva y química la superficie para exponer un número incrementado de sitios de adhesión sobre la superficie del sustrato aplicando una dispersión, que incluye una solución ácida y un material abrasivo, a la superficie. La dispersión se retira entonces y se forma la película repelente al agua sobre la superficie preparada. Los sitios de reacción reaccionan con la película repelente al agua para adherir de manera más efectiva la película al sustrato y mejorar así la durabilidad de la película repelente al agua. El material de abrasión se selecciona preferentemente a partir del grupo que consta de alúmina, ceria, óxido de hierro, circonia, sílice, carburo de silicio, óxido crómico, piedra pómez y diamante, y la solución ácida se selecciona preferentemente del grupo que consta de soluciones de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido tartárico, ácidos fosfórico, ácido bromhídrico, ácido nítrico, ácido acético, ácido trifluoracético, ácido oxálico y ácido cítrico.